(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT) __ US 6 +6 4 55 8

_us69238+6

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international

(43) Date de la publication internationale 23 mai 2002 (23.05.2002)



PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 02/40729 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷:
 C22C 21/00, C22F 1/04, B32B 15/01
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03566

(22) Date de dépôt international :

14 novembre 2001 (14.11.2001)

(25) Langue de dépôt :

THOEXE

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité : 00/14791 16 novembre 2000 (16.11.2000) FF

- (71) Déposant : PECHINEY RHENALU [FR/FR]; 7, place du Chancelier Adenauer, F-75116 Paris (FR).
- (72) Inventeurs: KUCZA, Jean-Claude; La Gatelière, 1950, route de Saint-Nicolas, F-38960 Saint-Etienne-de-Crossey (FR). HENRY, Sylvain; 25, boulevard du Guillon, F-38500 Voiron (FR). MEDIOUNI, Michel; 8, rue Baudelaire, F-38430 Moirans (FR). EBERSOLT, David; 20, rue des Têtes, F-68000 Colmar (FR). REMOND, Nathalie; 31, rue Berthe Molly, F-68000 Colmar (FR).
- (74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-CLaude; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ALUMINIUM ALLOY PLATED STRIP FOR MAKING BRAZED HEAT EXCHANGERS

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UNE BANDE PLAQUEE EN ALLIAGE D'ALUMINIUM POUR LA FABRICATION D'ECHANGEURS DE CHALEUR BRASES

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing a plated strip with thickness less than 15 mm, for making swaged elements of brazed heat exchangers, which consists in casting an alloy core slab consisting of (wt. %): Si < 0.8; Fe < 0.8; Cu 0.2 0.9; Mn 0.7-1.5; Mg < 0.4; Zn < 0.2; Ti < 0.1; other elements < 0.05 each and 0.15 in total; the rest being aluminium; homogenising said slab between 550 and 630 °C for at least one hour; plating on said slab, on one or two surfaces, a brazing aluminium alloy, preferably containing 5 to 13 % silicon; hot rolling, then cold rolling the plated slab until a thickness close to the final thickness is obtained; recrystallization annealing of the strip between 300 and 400 °C; strain hardening of the annealed strip to obtain a permanent deformation ranging between 2 and 10 % and the final thickness.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de fabrication d'une bande plaquée, d'épaisseur < 1,5 mm, destinée à la fabrication d'éléments emboutis d'échangeurs thermiques brasés, comportant: la coulée d'une ébauche en alliage d'âme de composition (% en poids): Si<0,8 Fe<0,8 Cu:0,2-09 Mn:0,7-1,5 Mg<0,4 Zn<0,2 Ti<0,1 autres éléments<0,05 chacun et<0,15 au total, reste aluminium, l'homogénéisation de cette ébauche entre 550 et 630 °C pendant au moins une heure, le placage sur cette ébauche, sur une ou deux faces, d'un alliage d'aluminium de brasage, de préférence contenant de 5 à 13 % de silicium, le laminage à chaud, puis à froid de l'ébauche plaquée jusqu'à une épaisseur proche de l'épaisseur finale, le recuit de recristallisation de la bande entre 300 et 400 °C, l'écrouissage de la bande recuite pour obtenir une déformation permanente comprise entre 2 et 10 % et l'épaisseur finale.



Procédé de fabrication d'une bande plaquée en alliage d'aluminium pour la fabrication d'échangeurs de chaleur brasés

5

10

15

20

30

35

Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication de bandes minces (d'épaisseur généralement comprise entre 0,1 et 1,5 mm) en alliage aluminium-manganèse (série 3000 selon la nomenclature de l'Aluminum Association), plaquées sur une ou deux faces d'un alliage de brasage aluminium-silicium (série 4000 selon la nomenclature de l'Aluminum Association). Ces bandes sont destinées à la fabrication d'éléments emboutis d'échangeurs de chaleur assemblés par brasage fort, ces échangeurs entrant notamment dans les systèmes de refroidissement des moteurs et de climatisation des habitacles d'automobiles, et plus particulièrement de plaques d'évaporateurs de climatiseurs. Les techniques de brasage des alliages d'aluminium sont décrites par exemple dans l'article de J.C. Kucza, A. Uhry et J.C. Goussain "Le brasage fort de l'aluminium et ses alliages", paru dans Soudage et Techniques Connexes, nov.-déc. 1991, pp. 18-29. Les bandes selon l'invention sont utilisées notamment dans les techniques de brasage avec flux non corrosif du type NOCOLOK ® ou CAB (controlled atmosphere brazing), mais peuvent l'être également dans d'autres techniques de brasage comme le brasage sous vide.

25 Etat de la technique

L'utilisation des alliages d'aluminium dans les échangeurs thermiques des véhicules automobiles s'est développée au cours des dernières années, notamment en raison du gain de poids qu'elle procure par rapport à celle des alliages cuivreux. Les propriétés requises pour les bandes en alliage d'aluminium utilisées pour la fabrication d'échangeurs brasés sont notamment une bonne aptitude au brasage, une résistance mécanique élevée après brasage, de manière à utiliser des épaisseurs aussi faibles que possible, une formabilité suffisante pour une mise en forme aisée des éléments, en particulier les plaques d'évaporateurs comportant des nervures embouties, et enfin une bonne résistance à la corrosion. Cette résistance est généralement caractérisée

25

30

2

par le test SWAAT (salt water acetic acid test) selon la norme ASTM G85. Bien entendu, il importe que le coût d'élaboration des bandes soit compatible avec les exigences de l'industrie automobile.

L'alliage couramment utilisé comme alliage d'âme est le 3003 de composition (% en poids selon la norme EN 573-3):

Si < 0.6 Fe < 0.7 Cu; 0.05 - 0.20 Mn: 1.0 - 1.5 Zn < 0.10 autres éléments < 0.05 chacun et < 0.15 au total, balance aluminium. De nombreux alliages ont été proposés au cours des dernières années pour améliorer l'une ou l'autre des propriétés d'emploi mentionnées précédemment, plus particulièrement la résistance à la corrosion, d'où l'appellation d'alliages "long-life" qui leur est parfois donnée dans la profession.

Le brevet EP 0326337 (Alcan International) décrit une bande plaquée dont l'alliage de base a pour composition :

Si < 0.15 Fe < 0.4 Cu: 0.1 - 0.6 Mn: 0.7 - 1.5 Mg < 0.8

La faible teneur en Si, de préférence < 0,05%, permet la formation d'une couche dense de précipités au Mn, appelée souvent « brown band », qui joue le rôle de barrière à la diffusion du silicium de l'alliage de revêtement, et augmente la résistance à la corrosion. WO 94/22633 est une variante du précédent qui ne diffère que par une teneur en Cu plus élevée (0,6 – 0,9%). Dans les deux cas, la « brown band » ne peut être obtenue qu'en l'absence d'homogénéisation avant laminage à chaud ou de recuit intermédiaire.

Le brevet EP 0718072 (Hoogovens Aluminium Walzprodukte) décrit un alliage de base de composition : Si > 0,15 Fe < 0,8 Cu : 0,2-2 Mn : 0,7-1,5 Mg : 0,1-0,6 avec Cu + Mg < 0,7 et addition possible de Ti, Cr, Zr ou V. Les exemples montrent des teneurs en Si de 0,5%.

La demande de brevet internationale WO 99/55925 de la même société concerne un alliage de composition :

Mn: 0.7-1.5 Cu: 0.5-1.5 Mg < 0.8 Si < 0.15 Fe < 0.4

L'alliage présente à l'état brasé et vieilli une limite élastique R0,2 > 75 MPa et une durée de vie sans perforation au test SWAAT d'au moins 13 jours.

La demande de brevet français de la demanderesse n° 99-10536 concerne des bandes ou tubes pour échangeurs brasés en alliage de composition :

Si: 0,15-0,30 Fe < 0,25 Cu: 0,2-1,1 Mn: 1,0-1,4 Mg < 0,4

10

15

20

25

3

Zn < 0.2 Fe < Si et Cu + Mg > 0.4

Pour les pièces nécessitant une mise en forme importante, les bandes sont utilisées à l'état recuit (état O selon la norme NF EN 515), et dans les autres cas à l'état écroui, par exemple les états H14 ou H24.

Problème posé

La résistance à la corrosion des échangeurs brasés, telle qu'elle est mesurée par le test SWAAT, ne dépend pas uniquement de la composition de l'alliage d'âme ou de l'alliage de brasage choisi. Le phénomène qui semble être, pratiquement toujours, à l'origine d'une corrosion rapide des échangeurs, et notamment des plaques d'évaporateurs, est la migration de films liquides (en anglais «Liquid Film Migration » ou LFM). Ce phénomène est décrit, par exemple, dans l'article de H.S. Yang et R.A. Woods « Mechanisms of Liquid Film Migration (LFM) in Aluminum Brazing Sheet », VTMS3 Conference Proceedings, SAE International, Indianapolis, 1997, pp. 639-658. Il s'agit d'un processus de diffusion du silicium de l'alliage de brasage vers l'âme au cours du brasage, l'alliage de brasage étant soit celui qui a été plaqué sur la bande d'alliage d'âme, soit déposé sur celle-ci par tout autre moyen, ou provenant du placage de la pièce adjacente au brasage. Ceci entraîne la formation de joints de grains riches en précipités, qui constituent des chemins privilégiés de corrosion intergranulaire, du fait de la forte différence de potentiel entre les phases présentes et la matrice aluminium. La présence de dislocations favorise ce phénomène. C'est une des raisons, en plus de la meilleure formabilité, pour laquelle on utilise un état recuit qui conduit à une structure recristallisée à grains fins. Cependant, pour les plaques d'échangeurs comportant des parties déformées, la mise en forme génère des écrouissages variables dans la pièce, et, pour obtenir une microstructure recristallisée partout, il faudrait recuire la pièce après mise en forme, ce qui alourdirait les coûts de production. C'est le cas notamment pour les plaques d'évaporateurs.

30

Objet de l'invention

Le but de l'invention est d'améliorer encore la résistance à la corrosion, mesurée par le test SWAAT, des éléments emboutis d'échangeurs brasés en alliages d'aluminium du type Al-Mn, et notamment des plaques d'évaporateurs d'échangeurs de climatisation des véhicules, sans augmenter exagérément les coûts de production.

- L'invention a ainsi pour objet un procédé de fabrication d'une bande plaquée, d'épaisseur < 1,5 mm, destinée à la fabrication d'éléments emboutis d'échangeurs thermiques brasés, comportant :
 - la coulée d'une ébauche en alliage d'âme de composition (% en poids):

Si < 0.8 Fe < 0.8 Cu: 0.2 - 0.9 Mn: 0.7 - 1.5 Mg < 0.4

Zn < 0.2 Ti < 0.1 autres éléments < 0.05 chacun et < 0.15 au total, reste aluminium,

- l'homogénéisation de cette ébauche entre 550 et 630°C pendant au moins une heure,
- le placage sur cette ébauche, sur une ou deux faces, d'un alliage d'aluminium de brasage, contenant de préférence de 5 à 13% de silicium,
- le laminage à chaud, puis à froid de l'ébauche plaquée jusqu'à une épaisseur proche de l'épaisseur finale,
- le recuit de recristallisation de la bande entre 300 et 400°C,
- l'écrouissage de la bande recuite pour obtenir une déformation permanente comprise entre 2 et 10% et l'épaisseur finale.

Cet écrouissage final peut être obtenu par un laminage à froid du type « skin pass », ou par planage sous tension

Description des figures

25

20

15

La figure 1 représente une micrographie d'une coupe d'une bande brasée montrant une migration de films liquides.

La figure 2 représente une micrographie d'une coupe d'une bande brasée exempte de ce phénomène.

30

Description de l'invention

L'invention repose sur la constatation suivante faite par la demanderesse qu'il est possible d'obtenir une structure recristallisée, non seulement à l'état recuit, mais

15

20

25

30

également, après brasage, au-delà d'un certain niveau d'écrouissage minimum, qui dépend de la mise en forme de la pièce et de l'allure du cycle de brasage, notamment la vitesse de montée en température. Cependant, les états H14 ou H24, utilisés pour les pièces non ou peu déformées, ne conviennent pas pour les pièces fortement déformées comme les plaques d'évaporateurs, car il n'est pas possible de les emboutir, en particulier dans les zones nécessitant un fort allongement. Pour obtenir un niveau d'écrouissage critique acceptable, tout en assurant une bonne recristallisation finale, et donc une absence de dislocations après brasage, la demanderesse a eu l'idée de favoriser la recristallisation par une homogénéisation poussée avant laminage, permettant de créer une population homogène de phases de taille suffisante pour servir de germes aux grains recristallisés. Cette voie va à l'encontre de l'art antérieur en ne cherchant pas à obtenir une « brown band » par absence d'homogénéisation.

Il s'ensuit que le procédé selon l'invention peut s'appliquer à une large gamme d'alliages Al-Mn, sans subir les contraintes de composition liées à l'obtention de la « brown band ». Le manganèse est dans des limites voisines de celles de l'alliage 3003 ; il contribue à la résistance mécanique et à la résistance à la corrosion, en augmentant la différence de potentiel électrochimique entre l'alliage de base et la couche de placage. Comme pour tous les alliages AlMn, il n'est guère possible d'aller au-delà de 1,5%, car l'alliage ne se coule plus facilement.

Il n'est pas nécessaire de maintenir une teneur en silicium en dessous de 0,15%, ce qui permet d'éviter d'utiliser une base pure, dont le coût est élevé. Par ailleurs, dans les alliages contenant du magnésium, le silicium contribue à la résistance mécanique par formation de précipités Mg₂Si. Une teneur en fer limitée est favorable à la résistance à la corrosion et à la formabilité, mais il n'est pas nécessaire de descendre à des teneurs très faibles < 0,15% qui conduiraient à des prix de revient élevés.

Le cuivre est un élément durcissant qui contribue à la résistance mécanique, mais audelà de 1%, il peut se former des composés intermétalliques grossiers à la coulée qui nuisent à l'homogénéité du métal et constituent des sites d'initiation de la corrosion.

Le magnésium a un effet favorable sur la résistance mécanique. Par contre, il est néfaste à la brasabilité, dans la mesure où il migre à la surface du placage et, lorsqu'il ne s'agit pas d'un brasage sous vide, il vient former une couche d'oxyde qui modifie dans un sens défavorable les propriétés de la brasure et le mécanisme d'action du

15

20

25

30

flux de brasage. Pour cette raison, sa teneur doit être limitée à 0,4%. Pour des applications très exigeantes en ce qui concerne la qualité des joints, il peut être nécessaire de supprimer totalement le magnésium. Dans ce cas, il est préférable d'avoir au moins 0,4% de cuivre pour compenser la perte de résistance mécanique, par exemple en maintenant une somme des teneurs Cu + Mg > 0,4%.

Une addition limitée de zinc peut avoir un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion, en modifiant les mécanismes électrochimiques, notamment pour les alliages les plus chargés en cuivre. Elle doit rester cependant en dessous de 0,2% pour éviter une trop forte susceptibilité à la corrosion généralisée. Le titane, à une teneur inférieure à 0,1%, est connu pour avoir une influence favorable sur la résistance à la corrosion.

Dans la mesure où on veut favoriser au maximum la recristallisation de l'alliage, il y a lieu de limiter au maximum la teneur en éléments anti-recristallisants, tels que le chrome, le vanadium, le hafnium ou le scandium, en maintenant par exemple leur teneur maximale en dessous de 0,01%.

L'alliage de brasage doit avoir une température de liquidus suffisamment basse par rapport à l'alliage d'âme pour disposer d'un intervalle de température suffisant pour le brasage, une résistance mécanique acceptable et une bonne mouillabilité. Il s'agit, de préférence, d'un alliage AlSi contenant entre 5 et 13% de silicium, comme par exemple les alliages 4004, 4104, 4045, 4047 ou 4343, et peut contenir d'autres éléments d'addition, par exemple du zinc et/ou du strontium. Il est aussi possible d'utiliser des placages multicouches avec d'autres alliages en plus de la couche d'AlSi. L'épaisseur de la couche plaquée peut varier entre 0,01 et 0,2 mm et représente le plus souvent environ 10% de l'épaisseur totale.

Le procédé de fabrication des bandes comporte la coulée d'une plaque de l'alliage d'âme et d'une ou deux plaques de l'alliage de brasage, selon qu'on vise un plaqué une ou deux faces. La plaque d'alliage d'âme est soumise à une homogénéisation poussée entre 550 et 630°C pendant au moins 1 h, et de préférence plus de 3 h. On fabrique ensuite l'ensemble plaqué, qui est laminé à chaud, de préférence à une température de sortie suffisamment élevée pour limiter au maximum la reprécipitation du manganèse, puis laminé à froid jusqu'à une épaisseur proche de l'épaisseur finale, la différence avec l'épaisseur finale correspondant à la légère réduction d'épaisseur induite par l'opération d'écrouissage ultérieure. On procède

ensuite à un recuit à une température comprise entre 300 et 400°C, qui conduit à la recristallisation de l'alliage et une microstructure à grains fins.

La bande est ensuite soumise à un écrouissage avec un taux de déformation permanente compris entre 2 et 10%, et de préférence entre 4 et 8%. Cet écrouissage peut être obtenu par exemple par un laminage à faible réduction au moyen de cylindres de type « skin pass », ou par planage sous tension de la bande

Les bandes selon l'invention sont particulièrement adaptées à la fabrication de plaques d'évaporateurs pour les systèmes de climatisation d'automobiles. Elles ne posent pas de problème à l'emboutissage, et les ensembles brasés fabriqués à partir de ces bandes présentent une durée de vie sans perforation au test SWAAT d'au moins 40 jours, c'est-à-dire supérieure d'au moins 10 jours à celle des meilleurs produits de l'art antérieur. Les études microstructurales effectuées sur des pièces brasées montrent un état totalement recristallisé dans toutes les zones, et une absence de LFM.

15

25

30

10

Exemples

Exemple 1 : gamme de fabrication sans écrouissage final

20 On a coulé une plaque d'alliage d'âme de composition (% en poids) :

$$Si = 0.19$$
 Fe = 0.19 Cu = 0.62 Mn = 1.33 Mg = 0.001 Cr = 0.002 Zn = 0.039 Ti = 0.09 reste aluminium.

La plaque a été homogénéisée 10 h à 600°C, puis refroidie. Après scalpage de la plaque, on a soudé sur les deux faces une tôle en alliage 4343 de composition suivante : Si = 7,21 Fe = 0,25 Mn = 0,08 reste aluminium. L'ensemble a été réchauffé à 500°C, puis laminé à chaud à 500°C jusqu'à une épaisseur de 3mm, et enfin laminée à froid jusqu'à 0,52 mm. La bande obtenue a été soumise à un recuit de 30 mn à 350°C.

On a découpé dans la bande recuite des flans pour former par emboutissage des pièces test du type plaque d'évaporateur d'un ensemble de climatisation d'habitacle d'automobile. Les pièces test ont été revêtues d'un flux de brasage non corrosif de type Nocolock ®, puis pré-assemblées entre elles au moyen d'un montage en acier

PCT/FR01/03566

5

10

15

20

25

30

inoxydable. On a effectué le brasage des pièces dans un four sous azote à 600°C pendant 2 mn, puis l'ensemble brasé a été refroidi à l'air.

La microstructure après brasage présente en de nombreux endroits des grains grossiers, délimités par des cordons de gros intermétalliques, mais quasiment dépourvus de précipités en leur sein. Cette microstructure est caractéristique du phénomène de LFM.

Des essais de corrosion au test SWAAT selon la norme ASTM G85 conduisent à une perforation de l'ensemble brasé au bout de 34 jours. En l'absence d'homogénéisation de la plaque de métal d'âme coulée, la perforation est plus rapide et a lieu au bout de 24 jours.

Exemple 2 : écrouissage final de 3%

On reproduit les mêmes opérations que dans l'exemple 1, sauf que le laminage à froid de la bande plaquée est arrêté à 0,536 mm. Après le recuit, on procède à une traction de la bande à l'aide d'une planeuse sous tension conduisant à un allongement permanent de l'ordre de 3% et réduisant l'épaisseur jusqu'à 0,52 mm.

La microstructure après emboutissage des plaques et brasage, présente une structure recristallisée presque partout, sauf dans les régions les moins déformées qui peuvent, dans certains cas, être encore sujettes à un léger phénomène de LFM.

Des essais de corrosion au test SWAAT conduisent à une corrosion préférentielle des joints brasés avec absence de perforation au bout de 45 jours. Lorsque la plaque de métal d'âme coulée n'a pas subi d'homogénéisation, la perforation a lieu au bout de 28 jours.

Exemple 3 : écrouissage final de 6%

On reproduit les mêmes opérations que dans l'exemple 1, sauf que le laminage à froid de la bande plaquée est arrêté à 0,552 mm. Après le recuit, on procède à une traction de la bande à l'aide d'une planeuse sous tension conduisant à un allongement permanent de l'ordre de 6% et réduisant l'épaisseur jusqu'à 0,52 mm.

La microstructure après brasage montre une structure recristallisée partout, quelle que soit la déformation, et une absence totale de LFM.

WO 02/40729 PCT/FR01/03566

9

Des essais de corrosion au test SWAAT conduisent à une corrosion préférentielle des joints brasés avec absence de perforation au bout de 45 jours. Le faciès de corrosion sur le métal d'âme est plutôt latéral avec absence de piqûres localisées.

5

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication d'une bande plaquée, d'épaisseur < 1,5 mm, destinée à la fabrication d'échangeurs thermiques brasés, comportant :
 - la coulée d'une ébauche en alliage d'âme de composition (% en poids):

Si < 0,8 Fe < 0,8 Cu: 0,2-0,9 Mn: 0,7-1,5 Mg < 0,4 Zn < 0,2 Ti < 0,1 autres éléments < 0,05 chacun et < 0,15 au total, reste aluminium,

- l'homogénéisation de cette ébauche entre 550 et 630°C pendant au moins une heure,
- le placage sur cette ébauche, sur une ou deux faces, d'un alliage d'aluminium de brasage,
- le laminage à chaud, puis à froid de l'ébauche éventuellement plaquée jusqu'à une épaisseur proche de l'épaisseur finale,
 - le recuit de recristallisation de la bande entre 300 et 400°C,
 - l'écrouissage de la bande recuite pour obtenir une déformation permanente comprise entre 2 et 10% et l'épaisseur finale.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage d'âme contient moins de 0,01% de Cr, Zr, Hf, V ou Sc.

- 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alliage de brasage contient de 5 à 13% de silicium.
 - 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la durée de l'homogénéisation est supérieure à 3 h.
- 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'écrouissage de la bande recuite se fait avec une déformation permanente comprise entre 4 et 8%.

20

WO 02/40729 PCT/FR01/03566

11

- 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'écrouissage de la bande recuite se fait par un laminage de type skin-pass.
- 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'écrouissage
 5 de la bande recuite se fait par planage sous tension.
- 8. Bande plaquée fabriquée par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'après mise en forme et brasage, elle présente une durée de vie sans perforation au test SWAAT selon la norme ASTM G85 de plus de 40 jours.

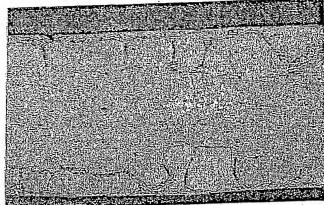


Figure 1 : microstructure caractéristique de la migration du film liquide

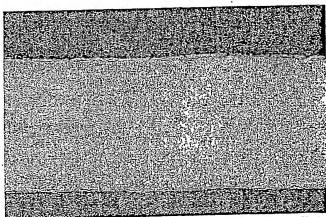


Figure 2 :microstructure avec absence de LFM

Inter pplication No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT PCT/FR 01/03566 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C22C21/00 C22F1/04 B32B15/01 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C C22F B32B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ. EPO-Internal. CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. χ PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1 - 8vol. 016, no. 110 (C-0920), 18 March 1992 (1992-03-18) -& JP 03 281761 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 12 December 1991 (1991-12-12) abstract PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1 Α vol. 015, no. 132 (C-0819), 29 March 1991 (1991-03-29) -& JP 03 013550 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 22 January 1991 (1991-01-22) abstract US 6 019 939 A (FLEMMING ALAN JOHN ERNEST 1 Α ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) claim 1 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. ° Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 2 April 2002 09/04/2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Gregg, N

Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/FR 01/03566

		PC1/FR 01/03500
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 June 1997 (1997-06-30) -& JP 09 031613 A (SKY ALUM CO LTD), 4 February 1997 (1997-02-04) abstract	1
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) -& JP 08 283922 A (SKY ALUM CO LTD), 29 October 1996 (1996-10-29) abstract	1
E	EP 1 075 935 A (PECHINEY RHENALU) 14 February 2001 (2001-02-14) cited in the application claims 1,8	1
A	H.S.YANG ETAL: "VTMS CONF. PROC - MECHANISMS OF FLUID FILM MIGRATION (LMF) IN ALUMINUM BRAZING SHEET, PAGES 649-658" 1977, SAE INTERNATIONAL, US XP001020740 cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter oplication No
PCT/FR 01/03566

	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
Α	12-12-1991	JP	7033560 B	12-04-1995
Α	22-01-1991	JP JP	1975237 C 7006045 B	27-09-1995 25-01-1995
A	01-02-2000	AT AU AU DE EP ES WO JP	206980 T 692442 B2 6384594 A 69428688 D1 0691898 A1 2161761 T3 9422633 A1 8508542 T	24-10-1994 22-11-2001 17-01-1996
Α	04-02-1997	NONE	to one upo and 400 also <u>and the title title the title</u> man and	5000 tall 1880 tillig para, aven aven tillrigerir tillrig gapp gapp marri bellt tillig gapp gart
A	29-10-1996	NONE		MAN ANTO ANTO ANTO ANTO ANTO MANA CAN'S MINE ANTO ANTO ANTO ANTO ANTO ANTO ANTO ANTO
Α	14-02-2001	FR DE EP JP	2797454 A1 1075935 T1 1075935 A1 2001105175 A	05-07-2001
	A	A 12-12-1991 A 22-01-1991 A 01-02-2000 A 04-02-1997 A 29-10-1996	A 12-12-1991 JP A 22-01-1991 JP JP A 01-02-2000 AT AU AU DE EP ES WO JP A 04-02-1997 NONE A 29-10-1996 NONE A 14-02-2001 FR DE EP EP	A 12-12-1991 JP 7033560 B A 22-01-1991 JP 1975237 C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den iationale No PCT/FR 01/03566

A.	CLASS	EMENT DE L'OBJET	DE	LA	DEMANDE,	
C	IB 7	C22C21/00			C22F1/0)4

B32B15/01

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C1B 7 C22C C22F B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

X		ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	es passages pertinents no. des revendications visées			
vol. 016, no. 110 (c-0920), 18 mars 1992 (1992-03-18) - & JP 03 281761 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 12 décembre 1991 (1991-12-12) abrégé A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 132 (c-0819), 29 mars 1991 (1991-03-29) - & JP 03 013550 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 22 janvier 1991 (1991-01-22) abrégé A US 6 019 939 A (FLEMMING ALAN JOHN ERNEST ET AL) 1 février 2000 (2000-02-01) revendication 1 X Volr la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Catégories spéciales de documents cités: A document définisant l'état général de la technique, non considére commendatique pertinent, inside priorité ou cité pour détrainer la date de péptionité ou cité pour détrainer la date de péptionité ou cité pour détrainer la date de publication d'une priorité ou cité pour détrainer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (felle qu'indiquée) 1º document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour détrainer la date de depot international reproduction et en dévulugation orais, à un usaga, à une exposition ou tous autres moyens 1º document publié avent la cadre de dépôt international reproduction et en dévulugation orais, à un usaga, à une exposition ou tous autres moyens 1º document publié avent la cadre de dépôt international reproduction et en dévulugation orais, à un usaga, à une exposition ou tous autres moyens 1º document publié avent la cadre de dépôt international, male production et se référant à une druite particulièrement et la date de depôt international, male posterile reproduction de la maltine, cette combinales net artice vision pour une raison spéciale (felle qu'indiquée) 2 avril 2002 Nom et a dresses postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiana 2	Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas echeant, l'indication de	s passages pertinents	no. des revendications visces		
vol. 015, no. 132 (C-0819), 29 mars 1991 (1991-03-29) -& JP 03 013550 A (SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD), 22 janvier 1991 (1991-01-22) abrégé A US 6 019 939 A (FLEMMING ALAN JOHN ERNEST ET AL) 1 février 2000 (2000-02-01) revendication 1 -/ X Volr la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents *Catégories spéciales de documents cilés: *A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L' document pouvant jeter un doute sur une revendication d'en pointé ou cité pour des pour une revendication d'en pointé ou cité pour des des publication d'une aure citation ou pour une revendication d'en pointé ou cité pour des relations posétale (telle qu'indiquée) *L' document publié avant la date de depôt international ou près cette date *L' document publié avant la date de depôt international en exposition ou tous autres moyens *P' document publié avant la date de depôt international, mais postétien en tous autres moyens *P' document publié avant la date de depôt international, mais postétien une supposition ou tous autres moyens *P' document publié avant la date de depôt international, mais postétien en tous autres moyens *P' document publié avant la date de depôt international en pour une personne du mêter *P' document publié avant la date de depôt international en pour une personne du mêter *P' document publié avant la date de depôt international pour une personne du mêter *P' document publié avant la date de depôt international en peut être considérée comme neuvelle ou comme impliquant une au more de pour une personne du mêter *P' document publié avant la date de depôt international en peut être considérée comme neuvelle ou comme impliquant une au mentre peut être considérée comme neuvelle ou comme indepête en mentre date de peut être considérée comme neuvelle ou comme indepête et etre considérée de peut etre considérée comme neuvelle ou comme mentre date	Х	vol. 016, no. 110 (C-0920), 18 mars 1992 (1992-03-18) -& JP 03 281761 A (SUMITOMO LIGHT M IND LTD), 12 décembre 1991 (1991-12	METAL 2-12)	1-8		
To document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent date de publication d'une autre clation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre clation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O' document publié avant la date de dépôt international, mais postérileurement à la date de dépôt international, mais postérileurement pertinent; l'invent lon revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité invent lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document est associé à un ou plusieurs autres document est descurrent pertinent; l'invent lor revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité invent lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document est descurrent pertinent, l'invent lor revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité invent lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document e	A	vol. 015, no. 132 (C-0819), 29 mars 1991 (1991-03-29) -& JP 03 013550 A (SUMITOMO LIGHT N IND LTD), 22 janvier 1991 (1991-01-	METAL -22)	1		
Catégories spéciales de documents cités: "A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent des document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O' document se référant à une d'outgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée Date à laquelle la recherche Internationale a été effectivement achevée Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 "T' document ultérieur publié après la date de dépôt international cate de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, rais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention de technique par rapport au document principle document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée nivent par particulière considérée comme impliquant une activité invent lor sette considérée somme nature câtate de l'avention ou pour une parsonée de document et d'une de l'extre considérée comme impliquant une activité invent lor sette considérée comme ne pour l'invent	Α	ET AL) 1 février 2000 (2000-02-01) revendication 1		1		
*A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particullèrement pertinent *E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée Date à laquelle la recherche Internationale a été effectivement achevée Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale *Chice Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	X Voi	r la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Σ Les documents de familles de br	evets sont indiqués en annexe		
2 avril 2002 09/04/2002 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	"A" docum cons "E" docum ou a "L" docum prior autre "O" docum une	nent définissant l'état général de la technique, non idéré comme particulièrement pertinent nent antérieur, mais publié à la date de dépôt international près cette date nent pouvant jeter un doute sur une revendication de ité ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) nent se référant à une d'vulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens nent publié avant la date de dépôt international, mais	technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne pêtre considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activinventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2				de recherche internationale		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2			-			
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Gregg, N	Nom et ac	Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem nationale No PCT/FR 01/03566

C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 06, 30 juin 1997 (1997-06-30) -& JP 09 031613 A (SKY ALUM CO LTD), 4 février 1997 (1997-02-04) abrégé	1
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) -& JP 08 283922 A (SKY ALUM CO LTD), 29 octobre 1996 (1996-10-29) abrégé	1
E	EP 1 075 935 A (PECHINEY RHENALU) 14 février 2001 (2001-02-14) cité dans la demande revendications 1,8	1
A	H.S.YANG ETAL: "VTMS CONF. PROC — MECHANISMS OF FLUID FILM MIGRATION (LMF) IN ALUMINUM BRAZING SHEET, PAGES 649-658" 1977 , SAE INTERNATIONAL , US XPOO1020740 c1té dans la demande	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

United Actions of the Contract of Section 1997 (1997)

Der rnationale No PCT/FR 01/03566

Document brev au rapport de rec		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 032817	61 A	12-12-1991	JP	7033560	В	12-04-1995
JP 030135	50 A	22-01-1991	JP JP	1975237 7006045	-	27-09-1995 25-01-1995
US 601993	39 A	01-02-2000	AT AU AU DE EP ES WO JP	206980 692442 6384594 69428688 0691898 2161761 9422633 8508542	B2 A D1 A1 T3 A1	15-11-2001 11-06-1998 24-10-1994 22-11-2001 17-01-1996 16-12-2001 13-10-1994 10-09-1996
JP 090316	513 A	04-02-1997	AUCL	JN		
JP 082839	922 A	29-10-1996	AUCL	JN		
EP 10759	35 A	14-02-2001	FR DE EP JP	2797454 1075935 1075935 2001105175	T1 A1	16-02-2001 05-07-2001 14-02-2001 17-04-2001